

5

10 **Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium und/oder
hieraus gewonnenen Organohalogensilanen**

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Her-
stellung von amorphen Silicium und/oder hieraus gewonnenen
Organohalogensilanen.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der
angegebenen Art zu schaffen, das sich mit einem besonders
geringen Aufwand an Materialien und/oder Energie durchfüh-
ren lässt und/oder sich durch eine besonders hohe Vielsei-
tigkeit auszeichnet.

25 Gemäß einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfah-
rens bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Her-
stellung von amorphem Silicium durch Reduktion eines Halo-
silanes mit einem Metall in einem Lösungsmittel.

30 Ein derartiges Verfahren ist bekannt. So wird beispiels-
weise in der WO 0114250 ein Verfahren zur Herstellung von
Siliciumnanopartikeln beschrieben, bei dem in einem ersten
Schritt ein Halosilan mit einem Metall in einem Lösungs-
mittel reduziert wird, um ein erstes Reaktionsgemisch zu
bilden, das ein Metallhalogenid, amorphes Silicium und ha-
logenierte Siliciumnanopartikel enthält. Da das amorphe
35 Silicium bei diesem Verfahren als Nebenprodukt anfällt,

werden Einzelheiten hiervon nicht beschrieben. Vielmehr geht es in drei weiteren Verfahrensschritten um die Aufarbeitung dieses ersten Reaktionsgemisches zur Gewinnung der Siliciumnanopartikel.

5

Als Lösungsmittel werden verschiedene Arten von Glycolethern vorgeschlagen, möglicherweise im Gemisch mit einem apolaren Lösungsmittel.

10 Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) läßt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium und stellt daher ein Material dar, nach dem ein großer Bedarf
15 besteht.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren der angegebenen Art dadurch gelöst, daß als Lösungsmittel ein apolares Lösungsmittel eingesetzt wird.

20

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich amorphes Silicium gewinnen, das im Vergleich zu auf herkömmliche Weise hergestelltem amorphen Silicium eine gesteigerte Reaktivität aufweist.

25

Mit dem hier verwendeten Begriff "Lösungsmittel" ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalls im "Lösungsmittel" herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloße Dispersionsmittel umfassen. Ein "apolares oder unpolares" Lösungsmittel weist keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen dem Molekül ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen Verbindungen
30 bedingen.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß durch Einsatz eines apolaren Lösungsmittels im vorstehend angegebenen Reduktionsverfahren reines amorphes Silicium erhalten wird, das 5 eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht "oberflächenbelegt" und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Dies steht im Gegensatz zu dem auf herkömmliche Weise gewonnenen amorphen Silicium, das als braunes Pulver anfällt und, wie Untersuchungen 10 gezeigt haben, "oberflächenbelegt" ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂ oder HO belegt ist.

Bei den bisherigen Darstellungsverfahren hat man immer mit 15 polaren Lösungsmitteln gearbeitet, die zwangsläufig zu einer Oberflächenbelegung des gewonnenen Siliciums geführt haben, das als "amorph" bezeichnet wurde, jedoch in Wirklichkeit aufgrund der vorhandenen Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist. So wird auch bei dem Verfahren 20 in der vorstehend genannten Veröffentlichung mit einem polaren Lösungsmittel (Glycolether) gearbeitet.

Vorzugsweise finden organische, nicht koordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

25 Als Metall wird vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt, wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.

30 Als Halosilan findet vorzugsweise ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F Verwendung. Besonders bevorzugt wird als Halosilan ein Siliciumtetrachlorogenid eingesetzt, wobei speziell Siliciumtetra-35 chlorid (SiCl₄) oder Siliciumtetrafluorid (SiF₄) Verwendung finden.

Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalles im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentlich ist, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalles (Natrium = 96 °C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittels gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird das erfindungsgemäße Verfahren unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt das unbelegte amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallhalogenid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die gewünschten weiteren Reaktionen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden. Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittelgemisch, welches das Metallhalogenid löst, aber nicht irreversibel mit dem

Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

Gemäß einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen, insbesondere Methylchlorsilanen, durch Reaktion von Silicium und Organohalogenen.

Von den Organohalogensilanen besitzen die Methylchlorsilane eine besonders große Bedeutung, da sie Ausgangsprodukte für die Herstellung von Siliconen bilden. Es handelt sich hierbei um eine Gruppe von chlor-haltigen silicium-organischen Verbindungen, wie beispielsweise Trichlormethylsilan $H_3C-SiCl_3$, Dichlordimethylsilan $(H_3C)_2SiCl_2$ und Chlortrimethylsilan $(H_3C)_3SiCl$. Die Methylchlorsilane sind farblose, stechend riechende, an der Luft infolge HCl-Abspaltung stark rauchende Flüssigkeiten, die mit Wasser hydrolysiert und anschließend Kondensationsprodukte bilden.

Methylchlorsilane werden unter Verwendung von Cu als Katalysator bei der Umsetzung von fein gemahlenem Si mit Methylchlorid bei ca. 300 °C in Fließbett-Reaktoren gebildet (Müller-Rochow-Synthese). Hierdurch wird ein Gemisch von Methylchlorsilanen erhalten, das durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Bestandteile zerlegt wird. Im Prinzip gleichartig verläuft die Synthese der Chlorphenylsilane aus Si und Chlorbenzol in Gegenwart von Cu oder Ag.

Organohalogensilane lassen sich daher bei relativ moderaten Temperaturen (um 300 °C) nur mit Hilfe von Katalysatoren herstellen, bei denen es sich beispielsweise um Cu oder Ag handelt. Eine Herstellung ohne Katalysatoren ist nur bei

Temperaturen über 1200 °C möglich.

Die eingangs geschilderte Aufgabe wird bei dieser Verfahrensvariante durch ein Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen, insbesondere Methylchlorsilanen, durch Reaktion von Silicium und Organohalogenen dadurch gelöst, daß man amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen bei niedrigeren Temperaturen als beim Stand der Technik abläuft. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das Verfahren katalysatorfrei durchgeführt werden kann, und zwar bei Temperaturen, die unter den bisher bekannten Reaktionstemperaturen (etwa 1200 °C) liegen. Das Verfahren kann aber auch unter Verwendung eines Katalysators, beispielsweise von Cu oder Ag, durchgeführt werden, wobei die Umsetzung bei Temperaturen < 300 °C durchgeführt werden kann. Der Vorteil gegenüber der bekannten Müller-Rochow-Synthese

25

30

35

besteht somit in der Einsparung von Katalysatormaterial und/oder der Einsparung von Energie.

Die vorstehend aufgeführten Vorteile des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens beruhen auf der Verwendung von amorphem Silicium.

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) lässt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium und stellt daher ein Material dar, nach dem ein großer Bedarf besteht. Das bisher auf herkömmliche Weise gewonnene amorphe Silicium ist, wie Untersuchungen gezeigt haben, mehr 15 oder weniger verunreinigt, da es „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂ oder HO belegt ist. Dieses Material fällt als braunes Pulver an. Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet.

20 Im Gegensatz dazu wurde über ein neues Verfahren amorphes Silicium mit hoher Reinheit hergestellt, das eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht „oberflächenbelegt“ und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Setzt man nunmehr dieses schwarze 25 amorphe (unbelegte) Silicium mit dem Organohalogen um, lassen sich auf diese Weise Organohalogensilane bei besonders niedrigen Temperaturen und/oder katalysatorfrei herstellen, da sich das schwarze amorphe Silicium durch eine besonders hohe Reaktivität auszeichnet.

Das erfindungsgemäß eingesetzte schwarze amorphe (unbelegte) Silicium wird beispielsweise durch Reaktion eines Halosilanes (Halogensilanes) mit einem Metall in einem Lösungsmittel hergestellt, wobei als Lösungsmittel ein apolares (unpolares) Lösungsmittel eingesetzt wird. Mit dem hier verwendeten Begriff „Lösungsmittel“ ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalles im „Lösungsmittel“ herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloße Dispersionsmittel umfassen. Ein „apolares oder unpolares“ Lösungsmittel weist keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen den Molekülen ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen Verbindungen bedingen.

15

Durch den Einsatz eines apolaren Lösungsmittels im vorstehend angegebenen Reduktionsverfahren wird reines amorphes Silicium erhalten, das eine schwarze Farbe besitzt. Bei den bisherigen Darstellungsverfahren hat man immer mit polaren Lösungsmitteln gearbeitet, die zwangsläufig zu einer Oberflächenbelegung des gewonnenen Siliciums geführt haben, das als „amorph“ bezeichnet wurde, jedoch in Wirklichkeit aufgrund der vorhandenen Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist.

25

Vorzugsweise finden organische, nicht koordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

Als Metall wird vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt,

wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.

Als Halosilan oder Halogensilan findet vorzugsweise ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F Verwendung. Besonders bevorzugt wird als Halosilan ein Siliciumtetrahalogenid eingesetzt, wobei speziell Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) oder Siliciumtetrafluorid (SiF_4) Verwendung finden.

10

Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalls im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentlich ist, daß das Metall in einem Zustand mit aktiver Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalls, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalls (Natrium = 96 °C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittel gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird das Verfahren unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

30

Bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren zur Herstellung des schwarzen amorphen Siliciums fällt das unbelegte amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallhalogenid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die Umsetzung mit dem Organohalogen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden. Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphes Siliciums mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Metallhalogenid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Organohalogensilanen kann man analog zur Müller-Rochowsynthese das schwarze amorphe Silicium als feines, insbesondere staubfeines, Siliciumpulver einsetzen und die Umsetzung im Fließbett durchführen.

Wie bereits erwähnt, läuft das erfindungsgemäße Verfahren bei erhöhten Temperaturen ab, die jedoch aufgrund der hohen Reaktivität des amorphen Siliciums geringer sind als beim Stand der Technik. Diese erhöhten Temperaturen können in

üblicher Weise durch Erhitzen erzielt werden. Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht jedoch vor, daß man die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen mit Mikrowellenenergie bewirkt. Dabei kann die Umsetzung mit oder ohne Katalysator durchgeführt werden.

Bei einer besonders bevorzugten Variante setzt man das amorphe Silicium in Verbindung mit einer mikrowellenenergieabsorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz ein. Diese Substanz kann gleichzeitig als Katalysator/Promotor wirken. Eine solche Substanz ist beispielsweise Kupfer.

Damit die Umsetzung kontinuierlich abläuft, wird vorzugsweise nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt. Zur Erzeugung der gewünschten Mikrowellenenergie kann auf bekannte Mikrowellenöfen zurückgegriffen werden.

20

25

30

Gemäß einer dritten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die eingangs genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium gelöst, das die folgenden Schritte aufweist:

5

Gewinnung von Siliciumtetrachlorid ($SiCl_4$) durch

10 a. Umsetzen von SiO_2 mit Chlor in Gegenwart eines Reduktionsmittels,

15 ab. Umsetzen von Silicium mit Chlor oder Chlorverbindungen, oder

15 ac. Gewinnen des $SiCl_4$ als Nebenprodukt der Müller-

20

25

30

35

Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlorsilanen und

b. Reduktion des Siliciumtetrachlorides ($SiCl_4$) mit einem
5 Metall in einem Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch
zwei Schritte aus, wobei im ersten Schritt Siliciumte-
trachlorid hergestellt wird oder gewonnen wird. Im zweiten
10 Schritt wird das Siliciumtetrachlorid mit einem Metall in
einem Lösungsmittel reduziert, wodurch amorphes Silicium
gewonnen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine be-
15 sonders hohe Vielseitigkeit aus. So kann es zum Herstellen
von hochreinem amorphen (schwarzen) Silicium eingesetzt
werden. Es kann jedoch ebenfalls zur Herstellung von brau-
nen belegten amorphen Silicium, d.h. amorphem Silicium ge-
ringerer Reinheit, eingesetzt werden. Eine weitere Einsatz-
20 möglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin,
daß es zur Änderung der Belegung des belegten amorphen Si-
liciums verwendet werden kann. Mit anderen Worten, aus be-
legtem amorphen Silicium, das beispielsweise mit O oberflä-
chenbelegt ist, wird belegtes amorphes Silicium herge-
25 stellt, das beispielsweise mit Cl belegt ist. Noch eine an-
dere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet
sich dadurch aus, daß es zur Umwandlung von kristallinem in
amorphes Silicium eingesetzt wird. Schließlich findet das
erfindungsgemäße Verfahren auch zur Aufreinigung von Sili-
30 cium Verwendung. Auf die vorstehend beschriebenen Ausfüh-

rungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird später eingegangen werden.

In Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das
5 hergestellte Siliciumtetrachlorid mit einem Metall in einem Lösungsmittel reduziert. Mit dem hier verwendeten Begriff „Lösungsmittel“ ist ein Mittel gemeint, das in der Lage ist, eine Dispersion des Metalles im „Lösungsmittel“ herzustellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloß Dispersionsmittel
10 umfassen. Ein apolares oder unpolares „Lösungsmittel“ weist im Gegensatz zu einem „polaren“ Lösungsmittel keine polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charakteristische Elektronenverteilungen dem Molekül ein beträchtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß solche Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen
15 Verbindungen bedingen.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet in Schritt b. ein polares Lösungsmittel Verwendung.
20 Das hierdurch gewonnene amorphe Silicium fällt als braunes Pulver an und ist, wie Untersuchungen gezeigt haben, „oberflächenbelegt“, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂ oder HO. Durch die Verwendung eines polaren Lösungsmittels wird zwangsläufig eine Oberflächenbelegung des gewonnenen
25 amorphen Siliciums erreicht, das aufgrund der vorhandenen Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist. Ein solches polares Lösungsmittel ist beispielsweise Glycolether.
30 Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Schritt b. ein apolares Lö-

sungsmittel verwendet. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß durch Einsatz eines derartigen apolaren Lösungsmittels reines amorphes Silicium erhalten wird, das eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht „oberflächenbelegt“ und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Vorzugsweise finden hierbei organische, nichtkoordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

- 10 10 Als Metall wird in Schritt b. vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt, wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.
- 15 15 Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalls im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentliche ist, daß das Metall 20 in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

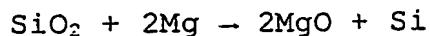
Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalls, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalls (Natrium = 96°C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittels gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten 30 Drücken gearbeitet werden.

Zweckmäßigerweise wird Schritt b. unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt das unbelegte
5 amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallchlorid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die gewünschten weiteren Reaktionen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden.
10 15 Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Metallchlorid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak
20 belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

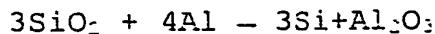
Zur Gewinnung des Siliciumtetrachlorides sieht das erfindungsgemäße Verfahren verschiedene Alternativen vor. Bei einer ersten Alternative wird SiO_2 (Siliciumdioxid) mit Chlor (Cl_2) in Gegenwart eines Reduktionsmittels umgesetzt. Bei dem Reduktionsmittel kann es sich hierbei um Kohlenstoff handeln, wobei das Verfahren als Carbochlorierung bezeichnet wird. Ein entsprechendes Verfahren ist beispielsweise in der EP 0 167 156 A2 beschrieben. Als Reduktions-

mittel können auch Metalle Verwendung finden. Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird hierbei Magnesium als Reduktionsmittel eingesetzt, wobei dieses sogenannte magnesothermische Verfahren nach der Reaktions-
5 gleichung



abläuft. Mit diesem Verfahren wird kristallines Silicium
10 erhalten. Wird MgO zugesetzt, erhält man amorphes belegtes Silicium.

Eine weitere Verfahrensvariante ist das sogenannte aluminothrmische Verfahren, bei dem als Reduktionsmittel Aluminium
15 Verwendung findet. Das Verfahren läuft wie folgt ab:



Auch bei diesem Verfahren fällt kristallines Silicium an.
20 Das gebildete Si wird mit Chlor zum Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Auf diese Weise kann das entstandene kristalline Silicium in amorphes Silicium (hochrein oder belegt) überführt werden, oder es kann eine Umbelegung von amorphem Silicium durchgeführt werden. Ferner kann eine Aufreinigung des gewonnenen Siliciums (amorph oder kristallin) vorgenommen werden, wenn entsprechend verunreinigtes SiO_2 als Ausgangsprodukt eingesetzt wird.

30 Bei einer weiteren Alternative von Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Silicium mit Chlor oder Chlor-

verbindungen umgesetzt. Es kann sich hierbei um Silicium handeln, das gereinigt, vom kristallinen in den amorphen Zustand überführt oder umbelegt werden soll.

5 Noch eine Variante sieht vor, daß das Siliciumtetrachlorid als Nebenprodukt der Müller-Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlorsilanen gewonnen wird. Im letztgenannten Fall fällt das Siliciumtetrachlorid beispielsweise als Nebenprodukt bei der Herstellung von Trichlorsilan und der

10 Abscheidung des polykristallinen Si an.

Bei der direkten Umsetzung von Silicium mit Chlor oder Chlorverbindungen kann mit Mikrowellenenergie gearbeitet werden. Vorzugsweise findet Chlor oder Chlorwasserstoff

15 Verwendung. Zweckmäßigerweise wird nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt, wobei Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz verwendet werden kann, um die Umsetzung zu beschleunigen.

20

25

30

Gemäß einer vierten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die eingangs genannte Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Umsetzen von SiO_2 oder Silicaten mit Fluorwasserstoff oder einem Fluorid 5 eines Metalles der Gruppe I oder II des Periodensystems zu SiF_4 unter Freisetzung von H_2O oder von Hexafluorosilicaten unter Wärmezufuhr zu SiF_4 und Metallfluorid und Umsetzen des SiF_4 mit einem Metall der Gruppe I oder II zu Si und einem Metallfluorid gelöst. Auf diese Weise lässt sich braunes amorphes Silicium herstellen.

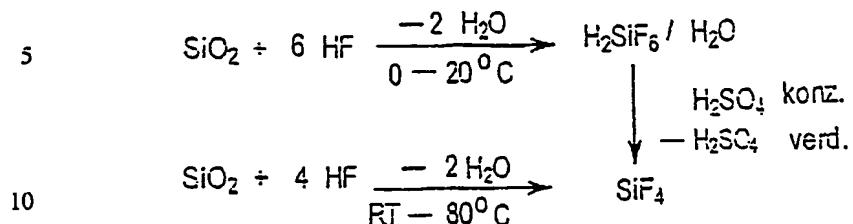
Das für die Herstellung von Si benötigte Basismaterial SiO_2 (Siliciumdioxid) kann aus auf der Erde vorhandenen SiO_2 -Quellen (insbesondere Wüstensand, Meersand) bereitgestellt 15 werden. Dieser Sand, der weitgehend aus SiO_2 besteht, wird gemäß der ersten Alternative direkt mit Fluorwasserstoff (HF) (extern) umgesetzt, wobei SiF_4 (Siliciumtetrafluorid) durch Zusatz von Schwefelsäure zur entstehenden Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6) ausgetrieben wird.

20

25

30

35



SiO₂ wird mit HF gemischt, und H₂SO₄ wird unter Röhren eingesetzt. Je nach Zugabegeschwindigkeit entsteht zwischen 0 °C und Raumtemperatur SiF₄. Durch eine Temperaturerhöhung auf ca. 80 °C wird der SiF₄-Austrieb aus einem Vorratsgefäß vervollständigt. Das gewonnene SiF₄ fällt als farbloses Gas an, das durch Umkondensation oberhalb seines Sublimationspunktes (-95,5 °C) weiter aufgereinigt werden kann. Alle die sich aus den Verunreinigungen des Sandes (SiO₂) ergebenden Alkali-, Erdalkali-, Al-Fluoride u.a. bleiben als feste Produkte der HF-Umsetzung zurück bzw. reagieren mit zugesetzter H₂SO₄ zu den Sulfaten und können als Feststoffe abgetrennt werden (können nach Aufarbeitung produktsspezifischen Verwendungen zugeführt werden).

Bei der 2. Alternative wird Sand (SiO_2) mit einem Fluorid eines Metalls der Gruppe I oder II, vorzugsweise einem Alkalimetallfluorid (AF), insbesondere Natriumfluorid, gemischt, und es wird Schwefelsäure zugetropft (in situ-Verfahren). Dabei entsteht der HF in situ und reagiert mit dem SiO_2 sofort zum SiF_4 und Metallsulfat, vorzugsweise Alkalimetallsulfat, insbesondere Natriumsulfat, ab.

Was das zur Umsetzung des SiF_4 verwendete Metall betrifft, so kann dieses in fester oder flüssiger Form eingesetzt werden, oder es wird in der Gasphase gearbeitet. Eine weitere Alternative sieht vor, daß man in Lösung umsetzt.

5

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im einzelnen beschrieben. Diese Beispiele betreffen die erste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10 Beispiel 1

Herstellung von amorphem Silicium aus Siliciumtetrachlorid

30,20 g (1,31 mol) Na werden unter Schutzgas in 250 ml

15 o-Xylol aufgeschmolzen und durch heftiges Rühren mit einem Magnetrührer fein dispergiert. 45 ml (62,1 g, 0,365 mol, 1,1 Äquivalente) SiCl_4 werden unter heftigem Rühren so zugeropft, daß die Siedetemperatur der Reaktionsmischung den Schmelzpunkt des Metalles nicht unterschreitet. Um ein 20 vollständiges Abreagieren des Natriums zu gewährleisten, wird so lange weiter unter heftigem Rühren und Rückfluß gekocht, bis die Siedetemperatur der Reaktionsmischung nicht mehr steigt. Ergebnis der Reaktion ist ein schwarzes Gemisch aus amorphem Silicium und NaCl . Ein größerer Überschuß von SiCl_4 ist für die Reaktion nicht hinderlich, sofern die Siedetemperatur der Mischung oberhalb des Schmelzpunktes von Na bleibt.

30 Beispiel 2

Herstellung von amorphem Silicium aus Siliciumtetrafluorid

4,15 g (0,18 mol) Na werden in 50 ml o-Xylol unter SiF_4 -At-

35 mosphäre aufgeschmolzen und durch heftiges Rühren mit einem

Magnetrührer fein dispergiert. Die Reaktionstemperatur liegt beständig über dem Schmelzpunkt des Natriums, jedoch unter dem Siedepunkt des Xylols (bevorzugt 110-120 °C). Ein Vorrat an SiF_4 befindet sich in einem an die Apparatur angeschlossenen Gasballon, mit Hilfe dessen auch der SiF_4 -Umsatz kontrolliert wird. Die Reaktion ist abgeschlossen, sobald kein SiF_4 mehr verbraucht wird. Produkt der Umsetzung ist ein schwarzes Gemisch aus amorphem Silicium und NaF .

10

Aus dem gemäß den obigen beiden Beispielen hergestellten Gemisch kann schwarzes amorphes Silicium über ein geeignetes Trennverfahren gewonnen werden. Das erhaltene schwarze amorphe Silicium besitzt eine höhere Reaktivität als auf herkömmliche Weise, d.h. mit einem polaren Lösungsmittel, gewonnenes Silicium.

15

Als Halosilan können ferner Hexafluorosilicate eingesetzt werden.

20

Die Reaktionstemperatur oberhalb des Metallschmelzpunktes gilt nicht für z.B. Na-Staub, welcher auch bei Raumtemperatur reagiert. Die Reaktionstemperatur unterhalb des Siedepunktes sollte nur für gasförmige Silane eingehalten werden, um einen ausreichenden Partialdruck des Silanes über der Dispersion zu gewährleisten und somit vertretbare Reaktionszeiten zu erreichen.

30

35

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Reduktion von Halosilanen mit einem Metall, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion in Gegenwart eines apolaren Lösungsmittels durchgeführt wird, es sei denn, es handelt sich bei einer Halogengruppe des Halosilanes um F, in welchem Fall die Gegenwart eines apolaren Lösungsmittels nicht erforderlich ist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Halosilan ein Silan von Br, Cl, J oder F oder ein Organosilan von Br, Cl, J oder F verwendet wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Halosilane aus Siliciumtetrahalogenid oder Hexafluorosilicat ausgewählt werden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumtetrahalogenid aus Siliciumtetrachlorid, erhalten durch
 - a.a. Umsetzen von SiO_2 mit Chlor in Gegenwart eines Reduktionsmittels,
 - 35 a.b. Umsetzen von Silicium mit Chlor oder Chlorverbin-

dungen oder

5 a.c. Gewinnen des SiCl_4 als Nebenprodukt der Müller-Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlor-silanen,

10 oder Siliciumtetrafluorid, erhalten durch Umsetzen von SiO_2 oder Silicaten mit Fluorwasserstoff oder einem Fluorid eines Metalles der Gruppe I oder II des Periodensystems zu SiF_4 unter Freisetzung von H_2O oder von Hexafluorosilicaten unter Wärmezufuhr zu SiF_4 und Metallfluorid und Umsetzen des SiF_4 mit einem Metall der Gruppe I oder II zu Si und einem Metallfluorid,

15 ausgewählt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zum Umsetzen des SiF_4 verwendete Metall in der Gasphase oder in Lösung umgesetzt wird.

20 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet wird.

25 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall Natrium verwendet wird.

30 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche verwendet wird.

35

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall als Pulver, Staub oder Dispersion, insbesondere bei Raumtemperatur, eingesetzt wird.
5
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein apolares Lösungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles (bei Normaldruck).
10
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt wird.
15
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das im Gemisch mit einem Metallhalogenid anfallende unbelegte amorphe Silicium über ein Trennverfahren isoliert wird.
20
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zum Herstellen von hochreinem amorphen Silicium eingesetzt wird.
25
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zum Herstellen von belegtem amorphen Silicium eingesetzt wird.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Änderung der Belegung des belegten amorphen Siliciums verwendet wird.
- 35 17. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Umwandlung von kri-

stallinem in amorphes Silicium eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Aufreinigung von Silicium verwendet wird.
5
19. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, das des weiteren das Umsetzen des amorphen Siliciums mit Organohalogenen umfaßt, um Organohalogensilane, insbesondere Methylchlorsilane, herzustellen, dadurch gekennzeichnet, daß als amorphes Silicium schwarzes oder braunes amorphes Silicium verwendet wird.
10
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung katalysatorfrei durchführt.
15
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter Verwendung eines Katalysators durchführt.
20
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen < 300 °C durchführt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man im Gemisch mit einem Metallhalogenid vorliegendes schwarzes amorphes Silicium mit dem Organohalogen umsetzt.
25
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß man feines, insbesondere staubfeines, Siliciumpulver einsetzt.
30
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im Fließbett
35

durchführt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des amorphen Siliciums mit dem Organohalogen mit Mikrowellenenergie bewirkt.
- 5
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man das amorphe Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz einsetzt.
- 10

15

20

25

30

35